

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 32 25 247 A 1

51 Int. Cl. 3:
C 07 C 119/042

21 Aktenzeichen: P 32 25 247.1
22 Anmeldetag: 6. 7. 82
43 Offenlegungstag: 12. 1. 84

DE 32 25 247 A 1

71 Anmelder:

The Dow Chemical Co., 48640 Midland, Mich., US

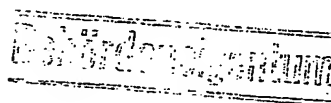
74 Vertreter:

Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys.
Dr.; Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Huber, B.,
Dipl.-Chem.; Liska, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw.,
8000 München

72 Erfinder:

Johnson, Mark Rowland, 48615 Breckenridge, Mich.,
US

56 Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:
NICHTS-ERMITTELT



Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Destillation eines 2-Isocyanatoalkylesters einer α,β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure

Es wird ein Verfahren zur Destillation von 2-Isocyanatoalkylester einer α,β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure aus einer flüssigen Mischung beschrieben, welches darin besteht, den Isocyanatoalkylester in Gegenwart einer Menge gasförmigen Stickstoffoxids zu destillieren, welche dazu wirksam ist, die Vinylpolymerisation des Isocyanatoalkylesters zu inhibieren. Durch die Anwendung eines Stickstoffoxids wird die Bildung eines Popcorn-Polymers inhibiert. (32 25 247)

DE 32 25 247 A 1

Exemplar 1

3225247

PATENTANWÄLTE

DIPL.-ING. H. WEICKMANN, DIPL.-PHYS. DR. K. FINCKE
DIPL.-ING. F. A. WEICKMANN, DIPL.-CHEM. B. HUBER
DR.-ING. H. LISKÄ

HtM/cb

Case 28 838-F

8000 MÜNCHEN 86

POSTFACH 860 820

MÜHLSTRASSE 22

TELEFON (0 89) 98 03 52

TELEX 5 22 621

TELEGRAMM PATENTWEICKMANN MÜNCHEN

6. Juli 1982

THE DOW CHEMICAL COMPANY
2030 Dow Center, Abbott Road
Midland, Michigan 48640, U.S.A.

Verfahren zur Destillation eines 2-Isocyanatoalkyl-
esters einer α, β -äthylenisch ungesättigten Carbon-
säure

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Destillation eines 2-Isocyanatoalkyl-
5 esters einer α, β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure
aus einer flüssigen Mischung, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man den Isocyanatoalkyl-
ester in Gegenwart einer die Vinylpolymerisation des Iso-
cyanatoalkylesters in wirksamer Weise inhibierenden Menge
10 eines gasförmigen Stickstoffoxids destilliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man als Stickstoffoxid
Stickstoffmonoxid einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man die Destillation in
einer sauerstofffreien Atmosphäre durchführt.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man das Stickstoffmonoxid
durch die flüssige Mischung perlen läßt.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die Konzentration des
Stickstoffmonoxids in der Gasphase unmittelbar oberhalb
der Flüssigkeit 0,01 bis 3 Gew.-% beträgt.

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Destillation eines 2-Isocyanatoalkylesters einer α, β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure aus einer Flüssigkeitsmischung.

Es sind bereits bestimmte übliche Polymerisationsinhibitoren dazu verwendet worden, die Vinylpolymerisation eines 2-Isocyanatoalkylesters einer α, β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure während der Destillation zu inhibieren. Beispielsweise beschreibt die am 10. Januar 1979 veröffentlichte europäische Patentanmeldung Nr. 78 100 156.5 (Veröffentlichungs-Nr. 144) die Verwendung von Phenothiazin zur Inhibierung der Polymerisation von 2-Isocyanatoäthylmethacrylat während der Destillation.

Wenngleich herkömmliche Polymerisationsinhibitoren ganz allgemein dazu geeignet sind, die Polymerisation von 2-Isocyanatoalkylestern während der Lagerung zu inhibieren oder zu unterdrücken, haben sie sich während der Destillation des Isocyanatoalkylesters nicht als wirksam erwiesen. Insbesondere unterliegen diese Isocyanatoalkylester der Bildung eines harten, spröden und stark vernetzten Polymers, welches in Fachkreisen wegen seines Erscheinungsbilds als Popcorn-Polymer bezeichnet wird. Dieses Popcorn-Polymer ist besonders schädlich, da es dann, wenn es einmal gebildet ist, dazu neigt, weitere Polymerisationen auszulösen.

Während der Destillation von 2-Isocyanatoalkylmethacrylat sind auch vergleichsweise flüchtige Inhibitoren, wie p-Methoxyphenol, dazu verwendet worden, die Polymerbildung in der Gasphase und in dem Destillat zu unterdrücken. Diese flüchtigen Inhibitoren haben sich jedoch als vergleichsweise unwirksame Polymerisationsinhibitoren er-

wiesen.

Es ist bekannt, daß Stickstoffoxids² die Polymerisation bestimmter ungesättigter Verbindungen inhibieren. So offenbart die US-PS 3 964 978 die Destillation von vinylaromatischen Verbindungen in Gegenwart von Stickstoffdioxid, um ihre Polymerisation zu inhibieren. Die US-PS 3 964 979 lehrt die Verwendung von Stickstoffmonoxid zur Inhibierung der Polymerisation von vinylaromatischen Verbindungen während der Destillation. Die GB-PS 1 265 419 offenbart die Tatsache, daß Acrylsäure in Gegenwart von Stickstoffmonoxid in der Gasphase und Phenothiazin in der flüssigen Phase zur Minimierung der Polymerisation destilliert werden kann. Es ist jedoch angegeben, daß die Anwesenheit von Stickstoffdioxid die Polymerisation von Acrylsäure fördert und das Destillat verfärbt.

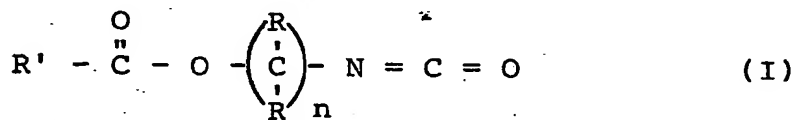
J. F. Villa und H. B. Powell haben in Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem. 6 (1976), 59 bis 63 angegeben, daß Stickstoffmonoxid die Trimerisation bestimmter aliphatischer Isocyanate katalysiert. Diese Druckschrift vermittelt somit die Erkenntnis, daß Stickstoffmonoxid nicht als Polymerisationsinhibitor für einen 2-Isocyanatoalkylester geeignet erscheint.

Es hat sich nunmehr erwiesen, daß die Anwesenheit eines gasförmigen Stickstoffoxids dazu geeignet ist, die Vinylpolymerisation von Isocyanatoalkylestern zu inhibieren.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Destillation von 2-Isocyanatoalkylestern α, β -äthylenisch ungesättigter Carbonsäuren aus einer flüssigen Mischung oder Flüssigkeitsmischung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Isocyanatoalkylester in Gegenwart

einer Menge gasförmigen Stickstoffoxids destilliert, welche in wirksamer Weise die Vinylpolymerisation des Isocyanatoalkylesters inhibiert. Dabei entspricht die wirksame Menge des Stickstoffoxids der Menge, die die Polymerisation des Isocyanatoalkylesters im Vergleich zu der Polymerisation verringert, die in Abwesenheit des Stickstoffoxids unter den gleichen Bedingungen abläuft. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet man als gasförmiges Stickstoffoxid vorzugsweise Stickstoffdioxid (NO₂) oder Stickstoffmonoxid (NO).

Die 2-Isocyanatoalkylester der α, β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäuren bilden eine Klasse von Verbindungen, die durch die nachfolgende allgemeine Formel I



wiedergegeben werden kann, worin die Gruppen R unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Alkoxygruppen, Alkarylgruppen, Aralkylgruppen oder Arylgruppen; R' eine Alkenylgruppe und n 2 oder 3 bedeuten. Natürlich können die Gruppen R eine große Vielzahl von Resten umfassen, wie Methylgruppen, Äthylgruppen, Cyclohexylgruppen, Isopropenylgruppen, Vinylgruppen, Äthoxygruppen, Tolygruppen, Phenyläthylgruppen oder Phenylgruppen. Vorzugsweise stehen die Gruppen R für Wasserstoffatome und besitzt n den Wert 2. Vorzugsweise handelt es sich bei der Gruppe R' um eine Vinylgruppe oder eine Isopropenylgruppe und noch bevorzugter um die Isopropenylgruppe. Im folgenden werden die Verbindungen der allgemeinen Formel I kurz als Isocyanatoalkylester bezeichnet.

Der Isocyanatoalkylester kann in irgendeiner Mischung vor-

handen sein, aus der er durch Destillation abgetrennt werden kann, vorausgesetzt, daß die Mischung bezüglich dieser Reaktion im wesentlichen inert ist. Um die Stickstoffoxidverluste möglichst niedrig zu halten, werden

5 Verdünnungsmittel, die mit den Stickstoffoxiden reagieren könnten, mit Vorteil vermieden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bereitet man den zu destillierenden Isocyanatoalkylester durch Umsetzen eines 2-Alkenyl-2-oxazolins oder eines 2-Alkenyl-2-oxazins in einem mit

10 Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel mit Phosgen in Gegenwart eines wäßrigen Halogenwasserstoffakzeptors, wie es in der GB-PS 1 252 099 beschrieben ist. Nach Beendigung der Phosgenierungsreaktion wird die den 2-Isocyanatoalkylester enthaltende organische Phase in üblicher

15 Weise abgetrennt und gegebenenfalls mit einem üblichen Trocknungsmittel, wie CaCl_2 oder Zeolith, getrocknet. Der 2-Isocyanatoalkylester der ungesättigten Säure wird dann durch Destillation in Gegenwart eines Stickstoffoxids in der nachfolgend beschriebenen Weise abgetrennt.

20 Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid, die erfindungsgemäß als Vinylpolymerisationsinhibitoren verwendet werden, sind gut bekannte Verbindungen. Aus Gründen der Kürze werden diese beiden Polymerisationsinhibitoren im folgenden als Stickstoffoxide bezeichnet. Zur Inhibierung

25 der Polymerisation kann man eines dieser Stickstoffoxide, eine Mischung solcher Oxide oder ein verdünnendes Gas, welches mindestens eines dieser Stickstoffoxide enthält, verwenden. Stickstoffmonoxid (NO) ist als Polymerisationsinhibitor bevorzugt, da es eine geringere Menge gefärbter Verunreinigungen in den typischerweise farblosen destillierten Isocyanatoalkylester einführt als die anderen Stickstoffoxide. Überraschenderweise beobachtet man

30 in dem Isocyanatoalkylester nach der Behandlung mit

35 Stickstoffmonoxid kein trimeres Isocyanat. Falls ein gas-

förmiges Verdünnungsmittel zusammen mit den Stickstoffoxiden verwendet wird, sollte es bei der ablaufenden Reaktion inert sein. Vorzugsweise ist das verdünnende Gas im wesentlichen frei von Sauerstoff und Wasser, wobei noch
5 bevorzugter das gegebenenfalls vorhandene verdünnende Gas Stickstoff ist.

Das Stickstoffoxid kann in der praktischen Durchführung des Verfahrens in den Bereich unmittelbar oberhalb der
10 zu destillierenden flüssigen Masse eingeführt werden, um die Polymerisation in der Gasphase und in der über Kopf kondensierenden Flüssigkeit zu inhibieren. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens muß jedoch Sorge dafür getragen werden, daß das Stickstoffoxid
15 den Raum oberhalb des Mediums durchdringt, da sonst eine Polymerisation auftreten kann. Natürlich sollte dann, wenn kein Stickstoffoxid in das flüssige Medium eingeführt wird, ein Polymerisationsinhibitor in der Flüssigkeit angewandt werden. Jedoch reagieren bestimmte Stickstoffoxide mit anderen Polymerisationsinhibitoren unter
20 Bildung von gefärbten Verunreinigungen. Beispielsweise reagiert p-Methoxyphenol mit Stickstoffmonoxid unter Bildung einer gelb gefärbten Verunreinigung, die zusammen mit dem Isocyanatoalkylester überdestilliert. Auch weniger flüchtige Polymerisationsinhibitoren, wie Phenothiazin, können gefärbte Verunreinigungen bilden, die jedoch
25 üblicherweise nicht zusammen mit dem Isocyanatoalkylester überdestillieren. Daher ist es bevorzugt, das Stickstoffoxid während der Destillation durch die flüssige Mischung zu führen und einen Polymerisationsinhibitor in der Mischung zu verwenden, der wesentlich weniger flüchtig ist als der Isocyanatoalkylester.
30

Wenn die Destillation in einem kontinuierlichen Verfahren
35 durchgeführt wird, kann das Stickstoffoxid bequem der den

- Isocyanatoalkylester enthaltenden eingeführten Mischung zugesetzt werden. Die gasförmigen Stickstoffoxide sind im wesentlichen in dem Isocyanatoalkylester unlöslich und können daher ohne weiteres zurückgewonnen und wieder-
- 5 verwendet werden. Im allgemeinen verbraucht sich der Inhibitor nach und nach während des Verfahrens, so daß bei der Rückführung im allgemeinen nur eine intermittierende Ergänzung geringer Mengen der Stickstoffoxide notwendig ist.
- 10 Die zur Inhibierung der Polymerisation erforderliche Konzentration der Stickstoffoxide variiert innerhalb eines weiten Bereichs, der von verschiedenen Faktoren abhängt, einschließlich der Art des Stickstoffoxids und des Iso-
- 15 cyanatoalkylesters, der Destillationstemperatur, des Destillationsdrucks, der Verweilzeit und der Rückflußmenge. Selbst die Reinheit des Isocyanatoalkylesters beeinflusst die Bildung von Polymeren, wobei ein rohes Ausgangsmaterial während der Destillation offenbar weniger empfäng-
- 20 lich ist für die Bildung des Popcorn-Polymers als ein vergleichsweise reiner Isocyanatoalkylester. Im allgemeinen hat sich eine Konzentration des Stickstoffmonoxids in der Gasphase unmittelbar oberhalb des Flüssigkeitsmediums von mindestens 0,01 und vorzugsweise mindestens 0,02 und
- 25 noch bevorzugter von mindestens 0,1 Gew.-% als für die Inhibierung der Polymerisation wirksam erwiesen. Bei oder in der Nähe der minimalen effektiven Konzentration muß Sorge dafür getragen werden, daß die Konzentration gleichmäßig oberhalb des Flüssigkeitsmediums aufrecht-
- 30 erhalten wird, da sonst eine Polymerisation auftreten kann. Eine bequeme Methode zur gleichmäßigen Verteilung des Stickstoffoxids in einem großen Volumen besteht darin, das Stickstoffoxid in einem verdünnenden Gas in die Flüssigkeit einzuleiten. Dabei hängt die obere Grenze
- 35 der Konzentration des Stickstoffoxids überwiegend von

wirtschaftlichen Überlegungen ab. Die Konzentration der Stickstoffoxide beträgt vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gase oberhalb der destillierenden Flüssigkeit.

- 5 Bei Stickstoffoxidkonzentrationen von mehr als 2 Gew.-% kann eine sichtbare Verfärbung des Destillats auftreten.

Die Art und Weise, in der die Destillation durchgeführt wird, ist nicht kritisch. Vorzugsweise bewirkt man die

- 10 Destillation bei vermindertem Druck, um die Destillation bei Temperaturen zu vermeiden, die für den Isocyanatoalkylester schädlich sind. Das Destillationsgefäß sollte geschlossen sein, da gewisse Isocyanatoalkylester sehr toxisch sind, ebenso wie die Stickstoffoxide. Verunreinigungen mit niedrigerem Siedepunkt als der Isocyanatoalkylester werden vorzugsweise vor dem Isocyanatoalkylester abdestilliert. Gewünschtenfalls können azeotrope Mischungen gebildet werden, um die Reihenfolge der Destillation zu modifizieren.

20

Die Temperatur der Flüssigkeit während der Destillation beträgt vorzugsweise 65 bis 110°C und noch bevorzugter 80 bis 95°C. Höhere Temperaturen als jene in dem bevorzugten Bereich können, wenngleich sie angewandt werden können, dazu führen, daß nur eine schlechte Trennung erreicht wird und eine merkliche Zersetzung oder Polymerisation des Isocyanatoalkylesters bei langen Verweilzeiten erfolgt. Niedrigere Temperaturen sind im allgemeinen zur Destillation des Isocyanatoalkylesters nicht geeignet,

- 25
30 selbst wenn die Destillation im Vakuum erfolgt. Vorzugsweise wird der Druck oberhalb der zu destillierenden Flüssigkeit während der Destillation bei 0,6 bis 2,0 kPa (5 bis 15 mmHg) gehalten.

- 35 Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung

der Erfindung.

B e i s p i e l 1

- 5 Man beschickt einen Rundkolben, der mit einer 15,24 cm
(6 inch) geraden Rohrdestillationskolonne, die mit einem
Destillationskopf versehen ist, einem Rührer und einer
Temperaturmeßeinrichtung ausgerüstet ist, mit 121 g rohem
2-Isocyanatoäthylmethacrylat (IEM), welches 82,2 Gew.-%
10 2-Isocyanatoäthylmethacrylat, 0,6 Gew.-% Methylenchlorid,
1080 ppm Phenothiazin, weniger als 1 Gew.-% eines Epoxid-
harzes und als Rest relativ wenig flüchtige Verunreini-
gungen, die bei der Herstellung des 2-Isocyanatoäthylmeth-
acrylats anfallen, enthält. Das Epoxidharz reagiert wäh-
15 rend der Destillation mit dem vorhandenen hydrolysierba-
ren Chlorid und beseitigt in dieser Weise diese Verun-
reinigung aus dem Destillat.

- Der Kolben wird unter einem Druck von 1,3 kPa (10 mmHg)
20 auf eine Temperatur von 95°C erhitzt, währenddem man pro
Minute 20 cm³ eines 0,8 Gew.-% Stickstoffmonoxid enthal-
tenden Stickstoffgases in die Flüssigkeit einleitet. Man
erhitzt das 2-Isocyanatoäthylmethacrylat während 1,25
Stunden am Rückfluß, wonach man während 2 Stunden destil-
25 liert. Wenn man eine konstante Destillationsgeschwindig-
keit annimmt, so beträgt die Konzentration des Stick-
stoffmonoxids in der Gasphase 376 ppm.

- Das aufgefangene Destillat wird mit Hilfe üblicher gas-
30 chromatographischer und flüssigkeitschromatographischer
Methoden analysiert, wobei sich zeigt, daß es im wesent-
lichen aus reinem monomerem 2-Isocyanatoäthylmethacrylat
besteht. Die 85 g des gewonnenen Destillats entsprechen
einer Ausbeute von 70 %. Die nicht überdestillierenden
35 Teere liegen in Form von klaren Flüssigkeiten vor. Es

läßt sich kein Popcorn-Polymer beobachten.

Vergleichsbeispiel

- 5 Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise erhitzt man 50 g rohes 2-Isocyanatoäthylmethacrylat bei einem Druck von 1,3 kPa (10 mmHg) bei 95°C zum Sieden am Rückfluß, mit dem Unterschied, daß man kein Stickstoffmonoxid einführt. Nach dem Erhitzen während 15 Minuten
- 10 läßt sich Popcorn-Polymer in der Kolonne und in dem Kolben beobachten. Nach einer weiteren Stunde ist der gesamte Kolbeninhalt polymerisiert.

B e i s p i e l 2

- 15 Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise leitet man reines Stickstoffmonoxid durch das rohe 2-Isocyanatoäthylmethacrylat, währenddem man dieses zunächst während 1 Stunde bei 95°C beim Sieden am Rückfluß hält und
- 20 dann während 2 Stunden destilliert. Weder im Destillat noch in dem nicht überdestillierten Material läßt sich Popcorn-Polymer feststellen.

B e i s p i e l 3

- 25 Nach der Verfahrensweise von Beispiel 2 erhitzt man 204,4 g rohes 2-Isocyanatoäthylmethacrylat, welches 86,6 Gew.-% 2-Isocyanatoäthylmethacrylat und 700 ppm Phenothiazin enthält, während 1 Stunde bei 90°C zum Sieden am Rückfluß,
- 30 wonach man das Material destilliert. Während des Rückflußsiedens und der Destillation wird ein Stickstoffgasstrom, der 0,8 Gew.-% Stickstoffmonoxid enthält, unmittelbar oberhalb des Flüssigkeitsmediums in das Destillationsgefäß eingeführt. 2,5 Stunden nach Beginn des Rück-
- 35 flußsiedens liegt das gesamte in dem Kolben noch vorhan-

dene Material als Popcorn-Polymer vor. Das Destillat enthält 112,5 g im wesentlichen reinen 2-Isocyanatoäthylmethacrylats, was einer Ausbeute von 55 % entspricht.

5 B e i s p i e l 4

Nach der Verfahrensweise von Beispiel 1 erhitzt man 151 g rohes 2-Isocyanatoäthylmethacrylat, welches 81 Gew.-% 2-Isocyanatoäthylmethacrylat, 1000 ppm Phenothiazin und
10 geringe Mengen Methylenchlorid und eines Epoxidharzes enthält, bei einem Druck von 1,2 kPa (9 mmHg) bei 92°C zum Sieden am Rückfluß, währenddem man eine gasförmige Mischung, die 0,16 Gew.-% Stickstoffdioxid in Stickstoff enthält, durch die Flüssigkeit leitet. Man führt das Gas
15 mit einer Geschwindigkeit von 168,8 cm³/min durch die Flüssigkeit. Nach 2 Stunden beginnt man unter weiterer Gaseinleitung die Destillation der Flüssigkeit. Im Verlaufe von 3 Stunden gewinnt man 85,6 g im wesentlichen reinen 2-Isocyanatoäthylmethacrylats im Destillat, was
20 einer Ausbeute von 70 % entspricht. Der nicht überdestillierte Rückstand bleibt flüssig und es bildet sich kein Popcorn-Polymer in dem System.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.